

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## WEST

Generate Collection

Print

## Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.

☐ 1. Document ID: JP 09286813 A

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Nov 4, 1997

PUB-NO: JP409286813A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09286813 A

TITLE: OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST

PUBN-DATE: November 4, 1997

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KANEJIMA, SADATAKA

HINOTO, YU

AOKI, TADAYA

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ASAHI CHEM IND CO LTD

APPL-NO: JP08123899

APPL-DATE: April 23, 1996

INT-CL (IPC): C08 F 4/642; C08 F 10/00

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an olefin polymn. catalyst which enables the production of a homopolymer having a narrow mol.wt. distracation or a copolymer having a narrow mol.wt, distribution and a homogeneous compsn, distribution by using a specific transition metal compd.

SOLUTION: This catalyst contains a transition metal compd, represented by the formula:  $CpM(L-R)mY_{3-n}$  or  $(Cq-A-L)M(L-R)nY_{2-n}$  [wherein Cp is a group having a cyclopentadienyl backbone; Cq is a group having a cyclopentadienyl backbone covalently bonded to A; M is Ti, Zr, or Hf; L is a functional bidentate chelate group represented by the formula (wherein X and N are each a coordination atom, X being O, S, Se, or Te); A is a cross-linking group by covalent bonding; Y is a group selected from among a halogen, a hydrocarbon, an alkoxy, a thioalkoxy, an aryloxy, a thioaryloxy, a hydrocarbon-substd. amino, and a hydrocarbon-substd. phosphino groups; m is 1-3; and n is 0-2].

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	KWIC
Draw Desc	Clip Img	Image									

☐ 2. Document ID: JP 09286813 A

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Nov 4, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1998-028056  
DERWENT-WEEK: 199803  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalyst for olefin polymerisation - comprises transition metal compound  
e.g. penta:methyl:cyclopentadienyl-bis-2-di:methyl:amino:phenolate-chloro -  
zirconium

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

ASAHI KASEI KOGYO KK

CODE

ASAH

PRIORITY-DATA: 1996JP-0123899 (April 23, 1996)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09286813 A	November 4, 1997		017	C08F004/642

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 09286813A	April 23, 1996	1996JP-0123899	

INT-CL (IPC): C08 F 4/642; C08 F 10/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09286813A

## BASIC-ABSTRACT:

A catalyst for olefin polymerisation comprises a transition metal cpd. of formulae  $CpM(L-R1)nY3-n$  (1) or  $(Cq-A-L)M(L-R1)nY2-n$  (2): Cp= cyclopentadienyl nuclear gp.; Cq= cyclopentadienyl nuclear gp. forming a covalent bond with A; M= Ti, Zr, or Hf; L= bidentate chelate functional gp. of formula  $X-C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-N(R6)-$  (3): X,N= coordination atom; X= O, Se, or Te; R2,R3,R4,R5= H, halogen, 1-20C (substd.) hydrocarbyl, 1-20C (substd.)alkoxy, 1-20C (substd.)hydrocarbyl gp.-substd. silyl gp, when two carbon atoms have (substd.)hydrocarbyl gps., the (substd.) hydrocarbyl gps. bonded to each carbon atom may bond to form a 4-, 5-, or 6-membered ring; R1,R6= H, 1-20C (substd.)hydrocarbyl gp. or they may bond to form 5- or 6-membered ring contg. N atom; A= covalent bonded crosslinking gp., an atom or gp. of  $-C(R7)2-$ ,  $-C(R7)2C(R7)2-$ ,  $-CR7=CR7-$ ,  $-Si(R7)2-$ ,  $-Ge(R7)2-$ ,  $-BR7-$ ,  $-AlR7-$ ,  $-PR7-$ ,  $-P(O)(R7)2-$ ,  $-NR7-$ ,  $-SO2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-CO-$ , wherein R7= H, halogen, or 1-20C (substd.)hydrocarbyl gp.; Y= halogen, 1-20C hydrocarbyl, 1-20C alkoxy, 1-20C thioalkoxy, 6-20C aryloxy, 6-20C thioaryloxy, 1-20C hydrocarbyl gp.-substd. amino, 1-20C hydrocarbyl gp.-substd. phosphino gp.; m= 1,2 or 3; and n=0, 1, or 2.

Also claimed is a catalyst which further comprises at least one cocatalyst of aluminosy cpds. and cation generating agents.

Also claimed is a preparation process of an olefin homopolymer or copolymer which comprises polymerisation of an olefin(s) using it.

USE - Use for the polymerisation of an olefin(s).

ADVANTAGE - This is a new transition metal complex and has excellent catalyst activity and gives a homopolymer with a narrow mol. wt. distribution or a copolymer with a narrow mol. wt. distribution and homogeneous compsn. distribution.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: CATALYST POLYOLEFIN POLYMERISE COMPRISE TRANSITION METAL COMPOUND PENTA METHYL CYCLOPENTADIENYL DI DI METHYL AMINO PHENOLATE CHLORO ZIRCONIUM

DERWENT-CLASS: A17 E12

CPI-CODES: A02-A06E1; A02-A07A; A04-G01A; A06-D01; A12-W11K; E05-L01; E05-M; E05-N;

## CHEMICAL-CODES:

## Chemical Indexing M3 \*01\*

## Fragmentation Code

A422 A540 A672 A910 A923 B720 B741 B742 B760 B813  
B831 C000 C017 C035 C100 C720 C801 C803 C804 C805  
C806 C807 G000 G001 G002 G010 G011 G012 G013 G020  
G021 G022 G029 G030 G033 G034 G036 G037 G040 G100  
G221 G551 H100 H102 H181 H401 H441 H481 H494 H498  
L650 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221  
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250  
M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314  
M315 M316 M320 M321 M331 M332 M333 M340 M342 M383  
M391 M411 M510 M520 M530 M531 M541 M630 M640 M650  
M781 M903 M904 Q121 R032

## Markush Compounds

199803-C8401-U

## Chemical Indexing M3 \*02\*

## Fragmentation Code

A422 A540 A672 A910 A923 A940 A960 A970 B514 B534  
B552 B614 B634 B652 B720 B741 B742 B743 B744 B760  
B813 B831 B832 B833 C000 C017 C035 C100 C720 C801  
C803 C804 C805 C806 C807 F011 F021 F423 F433 G000  
G001 G002 G010 G011 G012 G013 G015 G020 G021 G022  
G029 G030 G033 G034 G036 G037 G040 G100 G221 G551  
H100 H102 H103 H141 H181 H201 H401 H441 H481 H494  
H498 H581 H600 H607 H608 H609 H683 H684 H689 H721  
L640 L650 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220  
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240  
M250 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313  
M314 M315 M316 M320 M321 M331 M332 M333 M340 M342  
M344 M351 M352 M361 M362 M373 M383 M391 M411 M510  
M520 M521 M530 M531 M541 M630 M640 M650 M781 M903  
M904 Q121 R032

## Markush Compounds

199803-C8402-U

## Chemical Indexing M3 \*03\*

## Fragmentation Code

A313 A350 A382 A422 A540 A672 A910 A923 A960 B505  
B514 B515 B534 B552 B701 B720 B731 B741 B742 B743  
B744 B751 B752 B760 B803 B813 B815 B831 B832 B833  
B834 C000 C017 C035 C116 C316 C720 C803 C804 C805  
C806 C807 G001 G002 G010 G011 G012 G013 G015 G020  
G021 G022 G029 G030 G033 G034 G036 G037 G040 G100  
G111 G221 G551 H100 H102 H103 H141 H181 H401 H441  
H481 H494 H498 H581 H600 H608 H609 H681 H682 H683  
H684 H689 H721 H722 J011 J341 J351 K130 K353 K620  
K640 K850 L640 L650 M123 M136 M146 M147 M210 M211  
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224  
M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M272 M273 M280  
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320  
M321 M322 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344  
M352 M361 M362 M373 M383 M391 M411 M510 M520 M530  
M531 M541 M640 M650 M781 M903 M904 Q121 R032

## Markush Compounds

199803-C8403-U

## Chemical Indexing M3 \*04\*

## Fragmentation Code

A313 A332 A350 A422 A540 A672 A910 A923 A940 A960  
A970 B505 B514 B515 B534 B552 B614 B634 B652 B701  
B720 B731 B741 B742 B743 B744 B751 B752 B760 B803

B813 B815 B831 B832 B833 B834 C000 C017 C035 C100  
 C116 C316 C720 C801 C803 C804 C805 C806 C807 F011  
 F021 F423 F433 G001 G002 G010 G011 G012 G013 G015  
 G020 G021 G022 G029 G030 G033 G034 G036 G037 G040  
 G100 G111 G221 G551 H100 H102 H103 H141 H181 H201  
 H401 H441 H481 H494 H498 H581 H600 H607 H608 H609  
 H681 H682 H683 H684 H689 H721 H722 J011 J341 J351  
 K130 K353 K620 K640 K850 L640 L650 M123 M136 M146  
 M147 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221  
 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250  
 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314  
 M315 M316 M320 M321 M322 M331 M332 M333 M334 M340  
 M342 M343 M344 M351 M352 M361 M362 M373 M383 M391  
 M411 M510 M520 M521 M530 M531 M541 M630 M640 M650  
 M781 M903 M904 Q121 R032  
 Markush Compounds  
 199803-C8404-U

## Chemical Indexing M3 \*05\*

## Fragmentation Code

A100 A540 A923 A940 A960 C000 C017 C100 C720 C801  
 C803 C804 C805 C806 C807 G000 G211 H1 H103 H181  
 H4 H401 H481 H8 M210 M211 M273 M280 M282 M312  
 M320 M321 M332 M342 M383 M391 M411 M510 M520 M530  
 M531 M540 M630 M640 M650 M781 M903 M904 Q121 R032  
 Markush Compounds  
 199803-C8405-U

## ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; G0033\*R G0022 D01 D02 D51 D53 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01  
 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82 ; H0000 ; H0011\*R ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ;  
 P1150 ; P1161 Polymer Index [1.2] 018 ; ND02 ; B9999 B5107\*R B4977 B4740 Polymer Index [1.3]  
 018 ; D01 D15 D13 D18\*R D31 D32 D33 D34 D35 D75 D76 D50 D54 D51 D56 D59 D68 D70 D87  
 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 D62 D61 Ti 4B Tr Zr Hf O\* 6A Se Te F08 F07 F09 7A\*R Cl 7A  
 B\* 3A Ge 4A Al P\* 5A F00 F61 F23 Sn F34 F50 Si F86 F10 Br ; C999 C033 C000 ; C999 C293  
 Polymer Index [1.4] 018 ; D01 D11 D10 D50 D68 Al 3A ; C999 C124 C113 ; C999 C293 Polymer  
 Index [2.1] 018 ; P1923 P1912 D01 D10 D11 D50 D68 D81 Al 3A O\* 6A Polymer Index [2.2] 018 ;  
 Q9999 Q6917

## SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-009604

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw	Desc	Image							

KVMC

Generate Collection

Print

Terms

Documents

jp-09286813-\$.did.

2

Display Format: FULL

Change Format

[Previous Page](#)[Next Page](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-286813

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642	M F G		C 0 8 F 4/642	M F G
10/00			10/00	

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平8-123899

(22)出願日 平成8年(1996)4月23日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 金島 節隆

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 日戸 祐

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 青木 肇也

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(54)【発明の名称】 オレフィン重合触媒

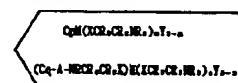
(57)【要約】

【課題】 新しいタイプの遷移金属錯体よりなるオレフィン重合用触媒の提供する。

【解決手段】 少なくとも二つの配位子を持つ遷移金属錯体からなり、一方の配位子がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、一方の配位子がO、S、Se、Teから選ばれる元素と窒素原子とが2つの配位原子となる1価の2座キレートアニオン性配位子であることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【効果】 優れたオレフィン重合触媒活性を示し、狭分子量分布の単独重合体や狭分子量分布で均一組成分布の共重合体を製造できる。

(A) 遷移金属化合物成分



M : Ti, Zr または Hf

Cp : シクロペンタジエニル骨格を有する基

Cq : A と共有結合を形成するシクロペンタジエニル骨格を有する基

X : O, S, Se または Te

C : 炭素原子

N : 窒素原子

R : 水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基  
またはシリル基

A : 無機基

Y : AlR<sup>1</sup><sub>3</sub> 原子、炭化水素基、TR<sup>1</sup>基、TR<sup>2</sup>基、  
TR<sup>3</sup>基、TR<sup>4</sup>基、TR<sup>5</sup>基、TR<sup>6</sup>基、TR<sup>7</sup>基またはTR<sup>8</sup>基

m : 1 または 2

n : 0, 1 または 2

(B) 助触媒成分

アルミニウムオキシ化合物  
及び/または カチオン発生剤

アルキルアルミニウム

オレフィン

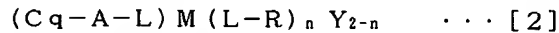
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕または〔2〕で表され\*

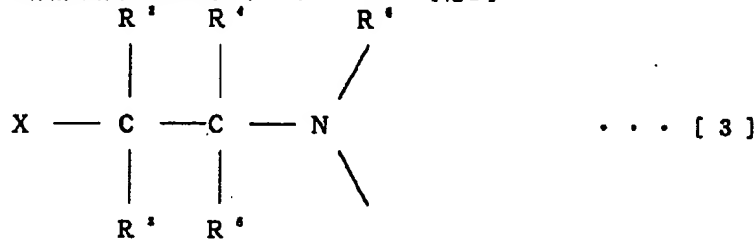
\* 遷移金属化合物を包含することを特徴とするオレフィン重合触媒。



〔式〔1〕及び〔2〕中、Cpはシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、CqはAと共有結合を形成するシクロペンタジエニル骨格を有する基である。MはT

※ i、ZrまたはHfである。Lは2座キレート官能基であって、次式〔3〕で表される。

【化1】



〔式〔3〕中、X、窒素原子Nはそれぞれ配位原子であり、XはO、S、SeまたはTeである。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の非置換または置換炭化水素基、炭素数1～20の非置換または置換アルコキシ基あるいは炭素数1～20の非置換または置換炭化水素基置換シリル基である。また2個の炭素原子が非置換または置換炭化水素基を持つ場合、該2個の炭素原子各々が有する非置換または置換炭化水素基が互いに結合することにより4、5または6員環を形成してもよい基である。)

R、R<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1～20の非置換または置換炭化水素基、あるいは互いに結合して窒素原子を含む5または6員環を形成する基である。Aは共有結合による架橋基であり、-CR<sup>7</sup><sub>2</sub>、-CR<sup>7</sup><sub>2</sub>CR<sup>7</sup><sub>2</sub>、-CR<sup>7</sup>=CR<sup>7</sup>、-SiR<sup>7</sup><sub>2</sub>、-SiR<sup>7</sup><sub>2</sub>SiR<sup>7</sup><sub>2</sub>、-GeR<sup>7</sup><sub>2</sub>、-BR<sup>7</sup>、-AlR<sup>7</sup>、-PR<sup>7</sup>、-P(O)R<sup>7</sup><sub>2</sub>、-NR<sup>7</sup>、-SO<sub>2</sub>、-SO、-O、-S、-Ge、-Sn、-COから選ばれる基または原子であり、ここでR<sup>7</sup>は水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数1～20の非置換または置換炭化水素基である。Yはハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のチオアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数6～20のチオアリールオキシ基、炭素数1～20の炭化水素基置換アミノ基または炭素数1～20の炭化水素基置換ホスフィノ基である。mは1、2または3である。nは0、1または2である。]

【請求項2】 更に、アルミニウムオキシ化合物とカチオン発生剤とからなる群より選ばれる少なくとも1種の助触媒を包含する請求項1記載のオレフィン重合触媒。

【請求項3】 請求項1又は2のいずれかに記載の触媒を用いてオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン単独重合体又は共重合体の製造方法。

★【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なオレフィン重合用触媒およびそれを用いるオレフィン（共）重合体の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、少なくとも2種類の配位子を持つ遷移金属化合物を包含し、該遷移金属化合物の遷移金属はTi、ZrまたはHfから選ばれ、一方の配位子はシクロペンタジエニル骨格を有する基から選ばれ、他方の配位子はO、S、SeまたはTeから選ばれる元素と窒素原子が配位原子となる1価の2座キレートアニオン性配位子から選ばれることを特徴とするオレフィン重合用触媒に関する。更に、該オレフィン重合用触媒を用いることによりオレフィンの単独重合体や共重合体を効率よく製造する方法に関する。

【0002】本発明のオレフィン重合用触媒の遷移金属化合物は新規な化合物である。本発明のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合すると、分子量分布が狭い単独重合体や、分子量分布が狭く組成分布が均一な共重合体を製造することができ、得られる重合体は衝撃強度、耐ストレスクラッキング性、透明性、低温ヒートシール性、耐ブロッキング性、低べたつき、低抽出物等の物性面で優れたものとなる。

【0003】

【従来の技術】オレフィンの配位重合触媒として、近年、遷移金属錯体を可溶性重合触媒成分として用いる重合方法が提案されている。これらの遷移金属錯体として代表的なものは大きく2群に分類される。1つの群は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2分子有する周期律表4A族遷移金属の錯体で、メタロセン化合物と呼ばれている群である。メタロセン化合物をオレフィン重合触媒成分として用いる方法については、例えば、特開昭58-19309号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭61-130314号公報、特開平1-301706号公報、特開平2-41303号公報等

に開示されている。

【0004】もう1方の群は、シクロペンタジエニル骨格を有する分子とアミド等の供与性分子が架橋した分子が周期律表4A族遷移金属に配位して遷移金属含有の縮合環を形成した錯体で、幾何拘束型化合物と呼ばれている群である。幾何拘束型化合物をオレフィン重合触媒成分として用いる方法については、例えば、特開平3-163088号公報、特開平5-194641号公報、特開平5-230123号公報、特開平6-306121号公報等に開示記載されている。これらの遷移金属錯体をオレフィン重合触媒成分として用い、助触媒成分としてアルミノキサンまたはカチオン発生剤を用いることによって、得られる重合体の分子量分布が狭く、共重合反応を行った場合、共重合性が高く組成分布が均一な共重合体を得られることが知られている。

【0005】一方、これら2群に包含されない周期律表4A族遷移金属錯体をオレフィン重合触媒成分に用いる方法も試みられているが、重合活性が前記2群の遷移金属錯体に比べて低く実用的な活性領域に至っていない。これらの中で、特開平5-170820号公報には、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を1分子と2個の酸素原子を配位原子とするキレート基を持つ周期律表4A族遷移金属錯体「 $CpM(R^1COCOR^2COR^3)_2X$ 」(式中、Mは、Zr、Hfであり、Cpはシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は炭化水素基であり、Xはハロゲン原子又は $SO_3CF_3$ である。)をオレフィン重合触媒成分として用いる方法が開示されている。また、ジャーナルオブケミカルソサエティ、ケミカルコミュニケーションズ(J. Chem. Soc., Chem. Commun., 18, 1415-1417(1993))には、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を1分子と2個の窒素原子を配位元素とするキレート基を持つ周期律表4A族遷移金属錯体「 $CpM((NSiMe_3)_2CPh)X_2$ 」(式中、Meは $CH_3$ であり、Cpは $C_5H_5$ または $C_5Me_5$ であり、XはClまたは $CH_2Ph$ であり、MはZr、TiまたはHfである。)をオレフィン重合触媒成分として用いる方法が開示されている。しかし、これらの錯体触媒成分も活性が低い傾向にある。従って、上記の2群に属さない、活性の高い新しいタイプのオレフィン重合触媒の開発が望まれている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の一つの目的は、従来知られていない新しいタイプの遷移金属錯体よりなるオレフィン重合触媒を提供することにある。本発明の他の一つの目的は、分子量分布が狭い単重合体や、分子量分布が狭く組成分布が均一な共重合体を製造することができるオレフィン重合触媒を提供することにある。

【0007】本発明の更に他の一つの目的は、衝撃強

度、耐ストレスクラッキング性、透明性、低温ヒートシール性、耐ブロッキング性、低べたつき、低抽出物等の面で優れた特性を示す重合体を製造することができるオレフィン重合触媒を提供することにある。本発明の更に他の一つの目的は、上記した種々の効果を得るための、上記重合触媒を用いるオレフィン(共)重合体の製造方法を提供することにある。本発明の上記の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明から明らかになる。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するため、高いオレフィン重合活性を有する遷移金属錯体について鋭意研究を行った。その結果、従来知られていない新しいタイプの遷移金属錯体を得て、その錯体がオレフィン重合触媒として高い活性を有することを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は、オレフィン重合触媒として活性を有する従来知られていない新しいタイプの遷移金属化合物を包含する触媒を提供するものである。

【0009】本発明の触媒の遷移金属化合物は、O、S、Se、Teから選ばれる元素と窒素原子とが2つの配位原子となる特定の1価の2座キレートアニオン性配位子を持つことを特徴とするものである。本発明のオレフィン重合触媒をオレフィンの重合に用いることによって、単重合体や共重合体の分子量分布が狭く、共重合体の組成分布が均一な重合体を製造することができる。これらの触媒性能に由来して、得られる重合体は、衝撃強度、耐ストレスクラッキング性、透明性、低温ヒートシール性、耐ブロッキング性、低べたつき、低抽出物等の面で優れた物性を示す。

【0010】本発明の1つの態様によれば、遷移金属化合物を包含するオレフィン重合触媒であって、該遷移金属化合物は、Ti、Zr及びHfからなる群より選ばれる1つの遷移金属と、少なくとも2つの配位子とを含み、該少なくとも2つの配位子のうちの1つがシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、残りの少なくとも1つの配位子が、O、S、SeまたはTeからなる群より選ばれる元素と窒素原子とが、該遷移金属に配位する1価の2座キレートアニオン性配位子であり、場合によっては、上記の残りの少なくとも1つの配位子の1つが、架橋基を介して上記のシクロペンタジエニル骨格を有する基に結合していてもよいものを包含することを特徴とするオレフィン重合触媒を提供する。

【0011】また、これらの遷移金属化合物と助触媒としてアルミニウムオキシ化合物を用いることを特徴とするオレフィン重合触媒を提供する。さらに、これらの遷移金属化合物と助触媒としてカチオン発生剤を組み合わせ用いることを特徴とするオレフィン重合触媒を提供する。また、本発明の他の態様によれば、上記の触媒の存在下にオレフィンを重合させてなるオレフィン



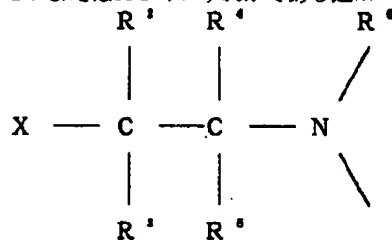
(共) 重合体の製造方法を提供する。

【0012】以下、本発明に係わるオレフィン重合用触媒及びこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。尚、本発明において「重合」という語は、単独重合のみならず、共重合を包含する意味で用いるものであり、また「重合体」という語は単独重合体のみならず共重合体を包含する意味で用いる。また、本発明において「炭化水素基」という語は、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリーールアルキル、アリーールおよびアルキルアリーールを包含する意味で用いる。本発明のオレフィン重合用触媒は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を1分子と、O、S、SeまたはTeから選ばれる元素と窒素原子とが2つの配位原子となる1価の2座キレートアニオン性配位子を1、2または3分子の範囲で有するTi、ZrまたはHfの遷移金属化合物を包含する。

【0013】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、あるいはシクロペンタジエニル環の隣接する2個の炭素原子が他の炭素原子と結合して4、5または6員環を形成している縮合環型シクロペンタジエニル基を意味する。置換シクロペンタジエニル基は、1～5個の範囲の置換基を有する。該置換基の例としては、炭素数1～20の炭化水素基、または炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基を挙げることができる。シクロペンタジエニル環の2個の炭素原子が他の炭素原子と結合して4、5または6員環を形成している縮合環型シクロペンタジエニル基の例としては、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基等を挙げることができる。これらの縮合環型シクロペンタジエニル基は、炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基のような置換基を有していてもよい。\*



式[1]及び[2]中、Cpはシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、CqはAと共有結合を形成するシクロペンタジエニル骨格を有する基である。Mは中心金属を意味し、Ti、ZrまたはHfのいずれかである遷移金属である。



(式[3]中、X、窒素原子Nはそれぞれ配位原子であり、XはO、S、SeまたはTeである。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のア★50

\*【0014】シクロペンタジエニル骨格を有する基の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、iso-プロピルシクロペンタジエニル基、n-ブチルシクロペンタジエニル基、iso-ブチルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル基、(フェニルジメチルシリル)シクロペンタジエニル基、トリフェニルシリルシクロペンタジエニル基、1,3-ジ(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル基、シクロヘキシルシクロペンタジエニル基、アリルシクロペンタジエニル基、ベンジルシクロペンタジエニル基、フェニルシクロペンタジエニル基、トリルシクロペンタジエニル基、インデニル基、1-メチルインデニル基、2-メチルインデニル基、4-メチルインデニル基、5-メチルインデニル基、2,4-ジメチルインデニル基、4,7-ジメチルインデニル基、2-メチル-4-エチルインデニル基、2-メチル-4,6-ジiso-プロピルインデニル基、ナフチルインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、2-メチルテトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、2-メチルフルオレニル基、2,7-ジtert-ブチルフルオレニル基等が挙げられる。

【0015】本発明の遷移金属化合物として、2座キレート配位子Lを持つ次式[1]または[2]で表される組成を有する遷移金属化合物を挙げることができる。



※移金属である。Lは2座キレート官能基であって、次式[3]で表される。

【0016】

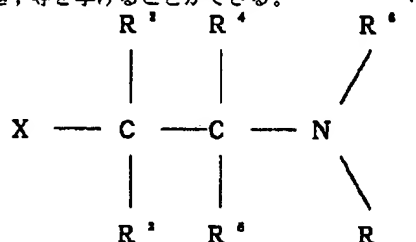
【化2】



★ルコキシ基あるいは炭素数1～20の炭化水素基で置換されたシリル基である。これらの基は置換基を有していてもよい。)

【0017】具体例としては、水素原子；フッ素、塩

素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1～20のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5～20のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ネオフィル基等の炭素数7～20のアリールアルキル基；アリル基、2-ブテニル基等の炭素数2～20のアルケニル基；2-ブチニル基、2, 3-ジメチル-2-ブチニル基等の炭素数2～20のアルキニル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、フェノキシ基等の炭素数1～20のアルコキシ基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等の炭素数1～20のトリアルキルシリル基；等を挙げることができる。



(式[4]中のX、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は式[3]中と同じ意味である。RおよびR<sup>6</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、または互いに結合して窒素原子を含む5または6員環を形成する基である。)

【0020】具体例として、水素原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1～20のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5～20のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ネオフィル基等の炭素数7～20のアリールアルキル基；アリル基、2-ブテニル基等の炭素数2～20のアルケニル基；等を挙げることができる。また、窒素を含むヘテロ環を形成した骨格構造の例としては、5員環のピロリジン構造、6員環のピペリジン構造、芳香族5員環のピロール構造、芳香族6員環のピリジン構造等を挙げることができる。これらの基および環は、水素原子がハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキルシリル基、又は炭素数6～20のアリールシリル基で置換されていてもよい。

【0021】式[1]中のmは、1または2である。式[2]中、(Cq-A-L)は、2座キレート官能基が架橋基Aによりシクロペンタジエニル骨格を有する基Cqと架橋している配位子である。Aは共有結合による架橋基であり、-CR<sup>7</sup><sub>2</sub>-, -CR<sup>7</sup><sub>2</sub>CR<sup>7</sup><sub>2</sub>-, ※50

\*【0018】これらの基は、水素原子がハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキルシリル基、又は炭素数6～20のアリールシリル基で置換されていてもよい。また、2個の炭素原子が非置換または置換炭化水素基を持つ場合には、該2個の炭素原子各々が有する非置換または置換炭化水素基が互いに結合することにより4、5または6員環を形成してもよい。この環を形成した骨格構造の例としては、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、ベンゼン構造等が挙げられる。(L-R)は2座キレート配位子であって、次式[4]で表される。

【0019】

【化3】

... [4]

※-CR<sup>7</sup>=CR<sup>7</sup>-, -SiR<sup>7</sup><sub>2</sub>-, -SiR<sup>7</sup><sub>2</sub>SiR<sup>7</sup><sub>2</sub>-, -GeR<sup>7</sup><sub>2</sub>-, -BR<sup>7</sup>-, -AlR<sup>7</sup>-, -PR<sup>7</sup>-, -P(O)R<sup>7</sup><sub>2</sub>-, -NR<sup>7</sup>-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -O-, -S-, -Ge-, -Sn-, -CO-から選ばれる基または原子であり、ここでR<sup>7</sup>は水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基である。この炭化水素基に包含される水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基または炭素数6から20のアリールオキシ基で置換されていてもよい。

【0022】式[2]中のnは、0、1または2である。式[1]および[2]中のYは、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のチオアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数6～20のチオアリールオキシ基、炭素数1～20の炭化水素基置換アミノ基または炭素数1～20の炭化水素基置換ホスフィノ基である。

【0023】具体的には例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1～20のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5～20のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基等の炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ネオフィル基等の炭素数7～20のアリールアルキル基；アリル基、2-ブテニル基等の炭素数2～20のアルケニル基；メトキ

シ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基等の炭素数1~20のアルコキシ基；チオイソプロポキシ基、チオベンジルアルコキシ基等の炭素数1~20のチオアルコキシ基；フェノキシ基、*p*-トリルオキシ基等の炭素数6~20のアリールオキシ基；チオフェノキシ基等の炭素数6~20のチオアリールオキシ基；ジ*n*-プロピルアミノ基、ジベンジルアミノ基等の炭素数1~20の炭化水素基置換アミノ基；ジイソamilホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基等の炭素数1~20の炭化水素基置換ホスフィノ基；等が挙げられる。

【0024】以上のような式〔1〕および〔2〕で表される遷移金属化合物として具体的には、次のような化合物が挙げられる。ただし、遷移金属化合物はこれらの例によって限定されるものではない。(シクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)クロロジルコニウム、(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)クロロジルコニウム、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)クロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)クロロジルコニウム、(インデニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)クロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ビス(2-ジエチルアミノ-エタノレート)クロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ビス(2-ジ*n*-プロピルアミノ-エタノレート)プロモジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)クロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-1-メチル-エタノレート)メチルジルコニウム、(エチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-1, 2-ジメチル-エタノレート)クロロジルコニウム、(*n*-プロピルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)クロロジルコニウム、(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)フェニルジルコニウム、(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジシクロヘキシルアミノ-エタノレート)クロロジルコニウム、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジフェニルアミノ-エタノレート)フェノキシジルコニウム、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)ジメチルアミノジルコニウム、(1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エチル-チオレート)クロロジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)ジフェニルホスフィノジルコニウム、

【0025】(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-1, 2-ジエチル-エタノレート)クロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペン

タジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)クロロジルコニウム、(トリメチルシリルテトラメチル)ビス(2-(1-ピロリジノ)-エタノレート)チオエトキシジルコニウム、(インデニル)ビス(2-ジ*n*-プロピルアミノ-エタノレート)プロモジルコニウム、(テトラヒドロインデニル)ビス(2-(1-ベリジノ)-エタノレート)クロロジルコニウム、

(2, 4, 6-トリメチルインデニル)ビス(2-ジメチルアミノ-1-メチル-エタノレート)エトキシジルコニウム、(フルオレニル)ビス(2-(1-ピロリル)-エタノレート)クロロジルコニウム、(2, 7-tert-ブチルフルオレニル)ビス(2-ジメチルアミノ-エタノレート)クロロジルコニウム、

【0026】(シクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノ-エタノレート)ジクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)(2-ジ*n*-プロピルアミノ-エタノレート)ジプロモジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノ-エタノレート)ジクロロジルコニウム、(エチルシクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノ-1, 2-ジメチル-エタノレート)ジメトキシジルコニウム、(*n*-プロピルシクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノ-エタノレート)ジフェニルジルコニウム、(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノ-エタノレート)ジエトキシジルコニウム、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジフェニルアミノ-エタノレート)ジクロロジルコニウム、(1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル)(2-(1-ピロリジノ)-エチル-チオレート)ビス(ジエチルアミノ)ジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノ-エタノレート)ビス(ジフェニルホスフィノ)ジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノ-1, 2-ジエチル-エタノレート)ジクロロジルコニウム、(トリメチルシリルテトラメチル)(2-ジエチルアミノ-エタノレート)クロロメチルジルコニウム、(インデニル)(2-ジ*n*-プロピルアミノ-エタノレート)メトキシメチルジルコニウム、(フルオレニル)(2-ジメチルアミノ-エタノレート)ジクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、

【0027】(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ビス(2-ジエチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ビス(4-ブチル-2-ジメチルアミノ-

10

20

30

40

50

フェノレート)プロモジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)メチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジフェニルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(エチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジシクロヘキシルアミノ-フェノレート)フェニルジルコニウム、(エチルシクロペンタジエニル)ビス(4-アミノ-2-ジメチルアミノ-フェノレート)フェノキシジルコニウム、

【0028】(n-プロピルシクロペンタジエニル)ビス(2-(1-ピロリジノ)-フェノレート)クロロジルコニウム、(n-ブチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(n-ブチルシクロペンタジエニル)ビス(4-アリル-2-ジメチルアミノ-フェノレート)ジフェニルアミノジルコニウム、(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)メトキシジルコニウム、(1,3-メトキシシクロペンタジエニル)ビス(2-(1-ピペリジノ)-フェノレート)クロロジルコニウム、(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-(1-ピロリル)-フェノレート)プロモジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)ジエチルアミノジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ビス(4-ブチル-2-ジメチルアミノ-フェノレート)ベンジルジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジエチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジn-プロピルアミノ-フェノレート)ヨードジルコニウム、(インデニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(テトラヒドロインデニル)ビス(4-アミノ-2-ジエチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(2,4,6-トリメチルインデニル)ビス(2-ジエチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、  
【0029】(フルオレニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(2,7-エチルフルオレニル)ビス(2-ジiso-プロピルアミノ-フェノレート)クロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノ-フェノレート)ジクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジエチルアミノ-フェノレート)ジメチルジルコニウム、(エチルシクロペンタジエニル)(2-ジシクロヘキシルアミノ-フェノレート)ジメトキシジルコニウム、(n-プロピルシクロペンタジエニル)(2-(1-ピロリジノ)-フェノレート)ジフェニルジルコニウム、(n-ブチルシクロペンタジエニル)(2-

ジメチルアミノ-フェノレート)ジベンジルジルコニウム、(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノ-フェノレート)ジクロロジルコニウム、(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-フェノレート)ビス(ジフェニルホスフィノ)ジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノ-フェノレート)ジクロロジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(2-ジエチルアミノ-フェノレート)メトキシクロロジルコニウム、

【0030】(トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル)(2-(1-ピペリジノ)-フェノレート)ジプロモジルコニウム、(インデニル)(2-ジメチルアミノ-フェノレート)ジフェニルジルコニウム、(フルオレニル)(2-ジメチルアミノ-フェノレート)ビス(ジエチルアミノ)ジルコニウム、[(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシリレン(2-フェニルアミノ-エタノレート)]ジクロロジルコニウム、[(シクロペンタジエニル)ジメチルシリレン(2-メチルアミノ-エタノレート)]ジクロロジルコニウム、[(シクロペンタジエニル)エチレン(2-フェニルアミノ-2-エチル-エタノレート)]ジフェノキシジルコニウム、[(テトラメチルシクロペンタジエニル)メチレン(2-エチルアミノ-エタノレート)]ジフルオロジルコニウム、[(2-メチルシクロペンタジエニル)ジメチルシリレンジメチルシリレン(2-メチルアミノ-エタノレート)]ジクロロジルコニウム、[(3-メチルシクロペンタジエニル)ジメチルシリレン(2-シクロヘキシルアミノ-1-メチル-エタノレート)]ジiso-ブチルジルコニウム、[[ (2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)エチレン(2-フェニルアミノ-エタノレート)]ジクロロジルコニウム、[(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル)イソプロピレン(2-フェニルアミノ-フェノレート)]ジクロロジルコニウム、[(インデニル)ジメチルシリレン(2-メチルアミノ-フェノレート)]ジプロモジルコニウム、[(テトラヒドロインデニル)ジエチルボレン(2-メチルアミノ-エタノレート)]ジメトキシジルコニウム、[(フルオレニル)ジメチルシリレン(2-フェニルアミノ-フェノレート)]ジベンジルジルコニウム等の化合物が挙げられる。

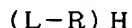
【0031】また、上記に例示したようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属あるいはハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物も具体例として挙げるができる。遷移金属化合物「CpM(L-R)<sub>3</sub>・Y<sub>3</sub>」はいくつかの方法によって製造できる。

【0032】例えば、式[5]で表される遷移金属化合物と式[6]で表される化合物から、下記反応式[7]に従って製造する方法である。

13



(式[5]中、M、CpおよびYは、式[1]中と同じ\* \*意味である。)



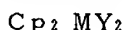
(式[6]中、Lは、式[1]中と同じ意味であり、式 ※ある。Hは水素原子を表す。)

[3]で表される。また、Rは式[1]中と同じ意味で※

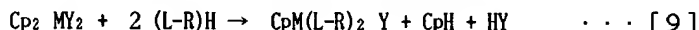


この反応において、化合物[6]は化合物[5]に対し  
m=1の場合は等モル量、m=2の場合は2倍モル量  
を使用するのが効率的である。

【0033】また、m=2である遷移金属化合物「Cp★10



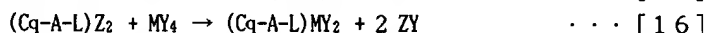
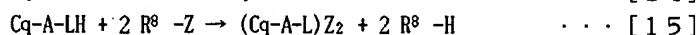
(式[8]中、M、CpおよびYは、式[1]中と同じ☆ ☆意味である。)



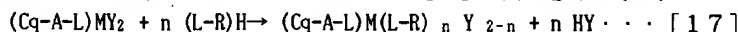
反応式[7]、[9]のいずれの反応においても、トリ  
エチルアミンやトリイソブチルアミン等の3級アミンを  
反応系内に加えて副生するHYを捕捉するようにすれば  
目的物を効率よく製造することができる。この場合、加  
える3級アミンは、化合物[6]に対して、通常モル量  
で1~100倍の範囲で用いられる。

【0034】反応式[7]、[9]の反応条件について 20  
は、いずれの場合も、反応温度は-20℃~100℃、  
好ましくは0℃~80℃の範囲であり、反応時間は0.  
1~70時間、好ましくは0.5~50時間の範囲であ  
る。反応に用いられる溶媒としては、ヘキサン、デカン  
等の脂肪族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロ  
フラン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン  
等の芳香族炭化水素；四塩化炭素、クロロホルム、塩化  
メチレン等のハロゲン化炭化水素；アセトニトリル、ピ  
リジン等の窒素化合物；等が挙げられる。これらの中  
ではアセトニトリルが特に好ましい。このような反応溶媒  
は、化合物[5]または化合物[8]に対して、通常1  
0~500倍の範囲の量で用いられる。

【0035】一方、架橋配位子(Cq-A-L)を持っ  
た遷移金属化合物「(Cq-A-L)M(L-R)<sub>n</sub>Y  
2-n」は、例えば次のようにして製造される。即ち、式◆



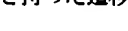
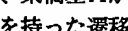
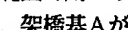
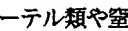
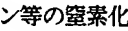
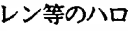
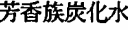
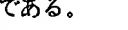
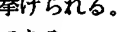
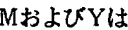
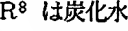
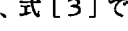
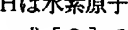
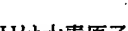
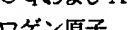
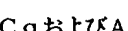
式[2]中、nが1または2のものを製造する場合は、 \*等モル量または2倍モル量反応することによってそれぞ  
例えば、反応式[16]によって得られた(Cq-A- 40 れ製造する方法が挙げられる。式(L-R)Hは前記式  
L)MY<sub>2</sub>に、反応式[17]に従って(L-R)Hを\* [6]と同じ意味である。



反応式[14]、[15]、[16]および[17]の  
反応条件については、いずれの場合も、反応温度は-2  
0℃~100℃、好ましくは0℃~80℃の範囲であ  
り、反応時間は0.1~70時間、好ましくは0.5~  
50時間の範囲である。

【0038】反応に用いられる溶媒としては、ヘキサ  
ン、デカン等の脂肪族炭化水素；ジエチルエーテル、テ  
トラヒドロフラン等のエーテル類；ベンゼン、トルエ ※50

14



★M(L-R)<sub>2</sub>Y」は、式[8]で表されるメタロセ  
ン化合物と、化合物[6]とから下記反応式[9]に従  
って効率的に製造する方法も挙げられる。

◆[10]で表されるシクロペンタジエニル骨格を有する  
基と架橋基を有する化合物、式[11]で表される化合  
物、式[12]で表される有機アルカリ金属化合物、式  
[13]で表される遷移金属化合物とから下記反応式  
[14][15][16]に従って順次製造していく方  
法である。

【0036】  
Cq-A-W  
(式[10]中、CqおよびAは、式[2]中と同じ意  
味である。Wはハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基  
等の反応性基である。)

H-L-H  
(式[11]中、Hは水素原子を表し、Lは式[2]中  
と同じ意味であり、式[3]で表される。)

R<sup>0</sup>-Z  
(式[12]中、R<sup>0</sup>は炭化水素基であり、ZはLi、  
Na、K等のアルカリ金属である。)

MY<sub>4</sub>  
(式[13]中、MおよびYは、式[2]中と同じ意味  
である。)

【0037】

Cq-A-W + H-L-H → Cq-A-LH + WH  
(式[14]中、Cq-A-Wは、式[10]で表される化合物、H-L-Hは、式[11]で表される化合物、Cq-A-LHは、式[14]で表される化合物、WHは、式[14]で表される化合物。)

Cq-A-LH + 2R<sup>0</sup>-Z → (Cq-A-L)Z<sub>2</sub> + 2R<sup>0</sup>-H  
(式[15]中、Cq-A-LHは、式[14]で表される化合物、R<sup>0</sup>-Zは、式[12]で表される化合物、(Cq-A-L)Z<sub>2</sub>は、式[15]で表される化合物、R<sup>0</sup>-Hは、式[15]で表される化合物。)

(Cq-A-L)Z<sub>2</sub> + MY<sub>4</sub> → (Cq-A-L)MY<sub>2</sub> + 2ZY  
(式[16]中、(Cq-A-L)Z<sub>2</sub>は、式[15]で表される化合物、MY<sub>4</sub>は、式[13]で表される化合物、(Cq-A-L)MY<sub>2</sub>は、式[16]で表される化合物、ZYは、式[16]で表される化合物。)

※ン、キシレン等の芳香族炭化水素；四塩化炭素、クロロ  
ホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；アセト  
ニトリル、ピリジン等の窒素化合物；等が挙げられる。  
これらの中ではエーテル類や窒素化合物が好ましい。こ  
のような反応溶媒は、化合物に対して、通常、重量で1  
0~500倍量の範囲で用いられる。

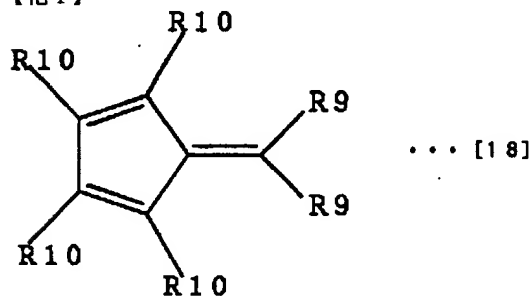
【0039】また、架橋基Aが置換メチレン基CR<sup>9</sup>、  
である架橋配位子を持った遷移金属化合物「(Cq-A

15

—L) M (L—R)<sub>n</sub> Y<sub>2-n</sub>」は、次の方法でも製造することができる。即ち、式[18]で表される化合物と化合物[11]から下記反応式[19][20]に従って(Cq—A—LH)を製造する。次に、得られた(Cq—A—LH)を用いて前記反応式[15]、[16]さらには[17]に従って順次製造していく方法である。

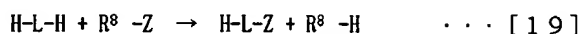
【0040】

【化4】



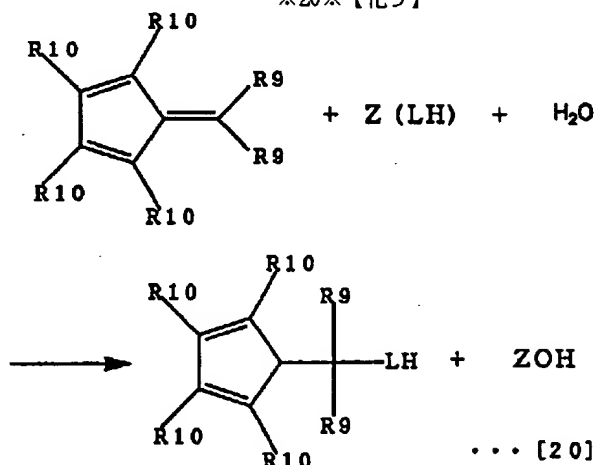
10

\*



【0042】

※20※【化5】



[ Cq—A—LH ]

【0043】反応式[19][20]の反応条件については、いずれの場合も、反応温度は-20℃~100℃、好ましくは0℃~80℃の範囲であり、反応時間は0.1~20時間、好ましくは0.5~10時間の範囲である。反応に用いられる溶媒としては、ヘキサン、デカン等の脂肪族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素等が用いられる。これらの中ではエーテル類が好ましく、化合物[11]および[18]それぞれに対して通常重量で10~500倍量の範囲で用いられる。

【0044】上記のような製法等により、所望する遷移金属化合物を製造することができる。尚、これらの製法★50

16

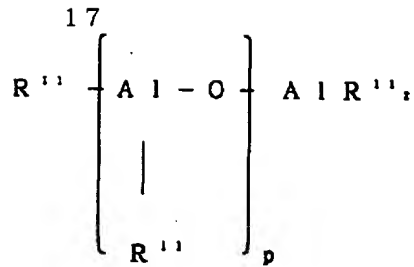
\*【0041】式[18]中、R<sup>9</sup>は水素原子；メチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基等の炭素数1~20の炭化水素基を表し、2つのR<sup>9</sup>は同じでも異なってもよい。R<sup>10</sup>は水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基置換シリル基、または隣接する2個の炭素原子が他の炭素原子と結合して4、5または6員環を形成する基である。4個のR<sup>10</sup>は同じでも異なってもよい。

★により製造した遷移金属化合物は、反応液を濾過し得られた濾液を減圧下で濃縮して単離した後、再結晶し減圧乾燥することにより精製することができる。

40 【0045】本発明によるオレフィン重合用触媒は、上記の特定の遷移金属化合物に加えて、アルミニウムオキシ化合物およびカチオン発生剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の助触媒を更に含むことが有利であり、当技術分野で従来公知の化合物を用いることができる。即ち、アルミニウムオキシ化合物は、一般式[21]と一般式[22]のうちいずれかで表されるアルミノキサンである。

【0046】

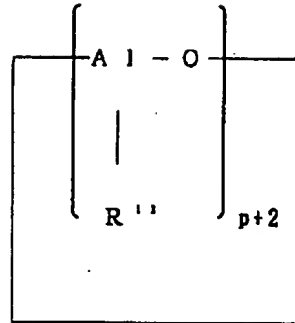
【化6】



... [21]

【0047】

\* \* 【化7】



... [22]

式[21]、式[22]中、 $R^{11}$ は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数が1~10のアルキル基を表し、 $p$ は1~40の整数である。

【0048】 $R^{11}$ の例として水素原子；塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ so-プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ so-ブチル基、 $sec$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；またはこれらの混合物等が挙げられるが、特にメチル基またはメチル基とその他の基の混合物が好ましい。また、繰返し数 $p$ は好ましくは2~40の範囲から選ばれるが、5以上であるのが更に好ましい。このアルミノキサンを合成するには公知の方法、例えば炭化水素溶媒にトリアルキルアルミニウムを溶解させ、この溶液のトリアルキルアルミニウムに対して水を徐々に加えて加水分解する方法、炭化水素溶媒に硫酸銅水和物や硫酸アルミニウム水和物を懸濁させ、この懸濁液中の該水和物結晶水に対してトリアルキルアルミニウムを接触させトリアルキルアルミニウムをゆっくりと加水分解する方法、あるいは炭化水素溶媒に懸濁した未脱水シリカゲルの吸着水に対してトリアルキルアルミニウムを接触させトリアルキルアルミニウムをゆっくりと加水分解する方法等で製造することができる。

【0049】一方、カチオン発生剤としては中性タイプおよびイオン対タイプのものが挙げられるが、中性タイプのものとして次式[23]で表される有機ホウ素化合物が挙げられる。

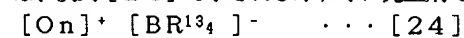


式[24]中、 $R^{12}$ は炭素数1~20の炭化水素基である。即ち、ホウ素に置換基として炭化水素基が結合した※50

※ホウ素化合物であれば特に制限を受けるものではなく、いずれのものでも使用できる。これらの基は、水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0050】 $R^{12}$ の例としてメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、アミル基、 $i$ so-アミル基、 $i$ so-ブチル基、 $n$ -オクチル基等のアルキル基；またはフェニル基、フルオロフェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基が挙げられる。尚、3個の $R^3$ は、互いに同じであっても異なってもよい。この式[23]で表される有機ホウ素化合物の具体例としては、トリフェニルボロン、トリ(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリ(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボロン、トリ(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ボロン、トリ(2, 3-ジフルオロフェニル)ボロン、トリ(2-フルオロフェニル)ボロン、トリ[(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ボロン、トリ[(4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボロン、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリ(トリフルオロメチル)ボロン、ジフェニルフルオロボロン、ジ(ペンタフルオロフェニル)クロロボロンなどが挙げられる。この中では、トリ(ペンタフルオロフェニル)ボロンが特に望ましい。

【0051】また、イオン対タイプのカチオン発生剤は、次式[24]で示されるカチオン発生剤である。



(式[24]中、 $[On]^+$ は、1B族、2B族、または8族金属イオン等の金属陽イオン；またはカルボニウム、シロニウム、オキソニウム、スルホニウム、アンモニウム、およびホスホニウム等のオニウムであり、 $[BR^{13}_4]^-$ は非配位性または配位性に乏しいアニオンで

ある。R<sup>13</sup>は式[23]中のR<sup>12</sup>と同じである。一般式[24]で表される好ましい化合物の例としては、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、銀(I)テトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、銅(I)テトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、水銀(II)ビス(テトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート)、パラジウム(II)ビス(テトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート)、白金(II)ビス(テトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニルヒドロカルボニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルシロニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリシクロヘキシルカルボニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルオキソニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルスルフォニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジエチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート等のテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート塩等が挙げられる。

【0052】本発明の実施に際し触媒の安定化の目的、助触媒としてのアルミニウムオキシ化合物やカチオン発生剤の安定化や使用量の低減等の目的のために、さらなる助触媒として式[25]で示されるアルキルアルミニウムを共存させることができる。

R<sup>14</sup>: A1 . . . [25]

(式[25]中、R<sup>14</sup>は水素原子、ハロゲン基または炭素数が1~10のアルキル基を表す。)

R<sup>14</sup>の例としては、水素原子、塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；またはこれらの混合物等が挙げられる。

【0053】本発明において、オレフィンの重合を実施するに当たって、オレフィン重合用触媒は、上記の特定の遷移金属化合物である主触媒成分と、アルミニウムオキシ化合物とカチオン発生剤とからなる群より選ばれる少なくとも1種の助触媒成分と、さらにはアルキルアルミニウムである助触媒成分とを不活性化炭化水素溶媒中または重合に供するオレフィン媒体中に添加して溶解することにより調製することができる。この際の添加順序は任意に選ばれ、主触媒成分と助触媒成分とを重合前に前もって混合して用いてもよいし、重合反応系にそれぞれを独立に添加して用いてもよい。尚、本発明の触媒は、

前記の各成分以外にもオレフィン重合に有効な他の成分を含んでも構わない。さらに、ポリマー性状改善のためマルチモーダル重合等を行う場合には、本発明の触媒の主要成分である遷移金属化合物を2種以上組み合わせる用いることや、当分野で公知の他の主触媒成分と組み合わせる用いることができる。

【0054】オレフィン重合に用いられる遷移金属化合物は、通常10<sup>-8</sup>~10<sup>-1</sup>モル/オレフィンモノマー容量(リットル)、好ましくは10<sup>-7</sup>~10<sup>-3</sup>モル/オレフィンモノマー容量(リットル)の範囲の触媒濃度で用いられる。オレフィンモノマー容量とは、一般には、原料であるオレフィンモノマーの容量を意味するが、スラリー重合や溶液重合において溶媒を用いる場合にはオレフィンモノマーの容量と溶媒の容量との合計容量を意味し、気相重合でガス状オレフィンモノマーに加えて窒素、アルゴンのような不活性ガスである希釈ガスを用いる場合には、オレフィンモノマーの容量と希釈ガスの容量との合計容量を意味する。

【0055】ただし、スラリー重合や溶液重合において重合容器内の液相部分以外の空間に存在する不活性ガスの容量は除く。一方、助触媒として前記アルミニウムオキシ化合物を用いる場合には、該遷移金属化合物に対して、アルミニウム原子/遷移金属原子比が、通常10~10<sup>5</sup>、好ましくは50~5×10<sup>3</sup>の範囲で用いられる。また、助触媒として前記カチオン発生剤を用いる場合には、該遷移金属化合物に対して、カチオン発生剤/遷移金属化合物モル比が、通常0.5~10、好ましくは1~3の範囲で用いられる。さらに前記アルキルアルミニウムを用いる場合は該遷移金属化合物に対して、アルミニウム原子/遷移金属原子比が、通常1~10<sup>5</sup>、好ましくは10~10<sup>3</sup>の範囲で用いられる。

【0056】本発明による遷移金属化合物の中で、2または3分子の複数の2座キレート配位子を持つ遷移金属化合物を触媒に用いる場合には、重合前に前もって予備処理することが重合活性を向上するために望ましい場合がある。特に重合温度がおよそ90℃以下で重合する場合に効果的である。予備処理する方法は、該遷移金属化合物と助触媒とオレフィンとを不活性化炭化水素溶媒中で混合し、得られる混合液を加熱保持する方法が採用できる。不活性化炭化水素溶媒としては、具体的には、ブタン、*iso*-ブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素；ナフサ、灯油、軽油等の石油留分；等が挙げられる。該遷移金属化合物と助触媒の量比は、重合反応に用いる量比関係の範囲内であればよい。オレフィンは、重合反応に用いるオレフィン自身もしくは別途炭素数2~20の範囲内のオレフィンを採用でき、オレフィンの量



はオレフィン／遷移金属化合物モル比で、およそ5～10<sup>3</sup>の範囲内で用いればよい。混合液を加熱保持する条件は、およそ80℃～120℃の温度とおよそ5分～60分の時間から選択することができる。

【0057】本発明では、重合はスラリー重合、溶液重合、気相重合等のいずれの重合法においても実施することができる。スラリー重合や気相重合を実施する場合には、該遷移金属化合物である主触媒成分と助触媒成分のいずれかあるいは両方を担体に担持して用いることができる。担体としては、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア等の無機酸化物担体；塩化マグネシウム等の無機ハロゲン化物担体；ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、カーボン等の有機物担体；等が挙げられる。担体に担持する方法については特に制限はなく当技術分野で従来公知の方法を用いることができる。担体に担持した触媒は、オレフィン重合に際してオレフィンを前もって予備重合させてもよい。予備重合は、得られるオレフィン予備重合体の量が担持触媒1g当たり0.1～500g、好ましくは1～100g程度になるように施すのが好ましい。主触媒成分や助触媒成分を担体に担持して重合に用いる方法は、スラリー重合や気相重合の場合に生成するポリマーの粒子形状や嵩密度を改善する等のために有効な方法である。

【0058】溶液重合やスラリー重合を実施する場合には、不活性化水素溶媒や重合に供するオレフィン自身を溶媒として用いることができる。不活性化水素溶媒としては、具体的には、ブタン、i s o -ブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素；ナフサ、灯油、軽油等の石油留分；等が挙げられる。

【0059】本発明において、スラリー重合を実施する際には、重合温度は通常20～100℃、好ましくは20～90℃の範囲であることが望ましい。溶液重合を実施する際には、重合温度は通常0～300℃、好ましくは100～250℃の範囲であることが望ましい。また、気相重合を実施する際には、重合温度は通常0～120℃、好ましくは20～100℃の範囲であることが望ましい。重合圧力は特に制限がないが、通常、常圧～300kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～100kg/cm<sup>2</sup>の条件が採用できる。重合は、回分式、反連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合反応系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。

【0060】本発明に係るオレフィン重合方法により重

合することができるオレフィンとしては、エチレン；プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等の炭素数3～20の環状オレフィン；などを挙げることができる。また、部分的にオレフィン結合を有する化合物、例えば、スチレン、ビニルシクロヘキセン、1, 5-ヘキサジエン等を用いることもできる。また、エチレン／プロピレン、エチレン／1-ブテン、エチレン／1-ヘキセン、エチレン／1-オクテン、エチレン／シクロペンテン、エチレン／スチレン、エチレン／プロピレン／エチリデンノルボルネン等、オレフィンを2成分以上組み合わせる共重合を行い組成分布が均一な共重合体や低密度の共重合体を製造することができる。

【0061】

【発明の実施の形態】以下、実施例に基づいて本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。本発明の遷移金属化合物の合成に際して、原料のピリジンメタノールは市販品または文献(Synthetic Communications, 25, 629(1995)等)に記載の方法またはそれに準じた方法により合成したものを使用した。また、アミノエタノール、アミノフェノールは市販品または文献(Journal of Chemical Society, 3623(1953)、Synthetic Communications, 14, 1213(1984)等)に記載の方法またはそれに準じた方法により合成したものを使用した。

【0062】原料のメタロセン化合物および遷移金属化合物は、市販品または当分野で公知の方法によって合成したものを使用した。触媒の合成・単離は全て窒素雰囲気下でのシュレンク法またはグローブボックス中において行った。原料化合物及び生成した遷移金属化合物は、元素分析及び<sup>1</sup>H-NMRによって同定した。重合反応により得られた単独重合体や共重合体の分子量、および分子量分布はウォーターズ社製150CVゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて示差屈折率法により測定した。共重合反応により得られた共重合体のモノマー分布は該GPCに連結させたニコレ社製M550フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)により測定した。尚、M<sub>w</sub>は重量平均分子量を、M<sub>n</sub>は数平均分子量を意味する。

【0063】触媒の合成

(実施例1)

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノフェノレート)クロロジルコニウム{Cp\*<sub>2</sub>Zr(O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl}(触媒1)の

## 合成

十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムトリクロライド2.0gのアセトニトリル溶液50mlに2-ジメチルアミノフェノール3.3gを添加し、室温にて12時間撹拌した。反応液を減圧乾固した後、トルエンを加えろ過した。ろ液を濃縮してペンタンを加えて黄色固体を2.3g得た(収率72%)。生成物の<sup>1</sup>H-NMR(δ:ppm、溶媒:重クロロホルム)および元素分析結果(重量%)を以下に示す。

δ1.9(s, 15H)、2.3(t, 12H)、3.6(m, 8H)、6.4-7.1(m, 8H)  
C:58.6、H:6.3、N:4.9、Zr:17.3

## 【0064】(実施例2)

(インデニル)ビス(2-ジiso-プロピルアミノエタノレート)クロロジルコニウム{(Ind)Zr(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>Cl}(触媒2)の合成

十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド2.0gのアセトニトリル溶液50mlに2-ジiso-プロピルアミノエタノール1.3g、トリエチルアミン0.9gを添加し、室温にて18時間撹拌した。反応液を減圧乾固した後、トルエンを加えろ過した。ろ液を濃縮してペンタンを加えて白色固体を1.5g得た(収率63%)。元素分析結果(重量%)を以下に示す。

C:56.8、H:8.2、N:5.4、Zr:17.7

## 【0065】(実施例3)

(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-チオフェノレート)クロロジルコニウム{(1,2,4-Me<sub>3</sub>Cp)Zr(S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl}(触媒3)の合成

十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド2.0gのアセトニトリル溶液50mlに2-ジメチルアミノ-チオフェノール1.6g、トリエチルアミン1.1gを添加し、室温にて18時間撹拌した。反応液を減圧乾固した後、トルエンを加えろ過した。ろ液を濃縮してペンタンを加えて黄色固体を1.6g得た(収率55%)。元素分析結果(重量%)を以下に示す。

C:54.0、H:5.6、N:5.1、S:12.3、Zr:17.3

## 【0066】(実施例4)

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノエタノレート)クロロチタニウム{Cp\*Ti(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl}(触媒

## 4)の合成

十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタニウムトリクロライド2.0gのアセトニトリル溶液50mlに2-ジメチルアミノエタノール1.2g、トリエチルアミン1.4gを添加し、室温にて12時間撹拌した。反応液を減圧乾固した後トルエンを加えろ過した。ろ液を濃縮してペンタンを加えて黄色油状物を1.4g得た(収率53%)。元素分析結果(重量%)を以下に示す。

C:55.2、H:8.6、N:7.1、Ti:12.3

## 【0067】(実施例5)

[(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシリレン(2-フェニルアミノエタノレート)]ジクロライドジルコニウム{[Cp\*SiMe<sub>2</sub>NPhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]ZrCl<sub>2</sub>}(触媒5)の合成

十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、2-フェニルアミノエタノール2.7gのテトラヒドロフラン溶液30mlにトリメチルシリルクロリド2.1gとトリエチルアミン2.0gを添加し室温で3時間撹拌した。反応液から溶媒を留去して油状物を得た。次に(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシリルクロライド4.0gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、上の反応で得た油状物とトリエチルアミン1.9gを添加し、室温にて6時間撹拌した。この反応液から溶媒を留去して油状物を4.5g得た。この油状物にテトラヒドロフラン50ml、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1mol/l)28.3mlを添加し、室温にて6時間撹拌した。その後、この反応液に四塩化ジルコニウム3.3gを添加し、室温にて12時間撹拌した。得られた反応液をろ過後、ろ液を留去した。さらにトルエン30mlを添加してろ過し、ろ液を留去して固体を得た。塩化メチレンで再結晶した後、減圧乾燥して黄色固体を2.9g得た(収率30%)。元素分析結果(重量%)を以下に示す。

C:47.3、H:5.7、N:3.3、Zr:19.6

## 【0068】(実施例6)

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(4-n-ブチル-2-ジメチルアミノフェノレート)ジクロロジルコニウム{Cp\*Zr(O-4-n-Bu-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-NMe<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>}(触媒6)の合成

十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムトリクロライド2.0gのアセトニトリル溶液50mlに4-n-ブチル-2-ジメチルアミノフェノール1.2gとトリエチルアミン0.6gを添加し、室温にて12時間撹拌した。反応液を減圧乾固した後、トルエンを加えろ過した。ろ液を濃縮してペンタンを加えて

25

黄色固体を1.4g得た(収率46%)。元素分析結果(重量%)を以下に示す。

C: 54.5, H: 6.4, N: 3.1, Zr: 18.7

【0069】(実施例7)

(トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル)ビス(4-アミノ-2-ジエチルアミノフェノール)クロロジルコニウム{(Me<sub>3</sub>SiCp\*)Zr(O-4-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-NEt<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>} (触媒7)の合成

十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、(トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムトリクロライド2.0gのアセトニトリル溶液50mlに4-アミノ-2-ジエチルアミノフェノール3.7gを添加し、室温にて12時間撹拌した。反応液を減圧乾固した後、トルエンを加えろ過した。ろ液を濃縮してペンタンを加えて黄色固体を2.1g得た(収率61%)。元素分析結果(重量%)を以下に示す。

C: 56.5, H: 7.4, N: 7.9, Zr: 13.9

【0070】(実施例8)

(n-ブチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ピロリジノフェノール)クロロジルコニウム{(nBuCp)Zr(O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Cl} (触媒8)の合成

十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド2.0gのアセトニトリル溶液50mlに2-ピロリジノフェノール3.2gを添加し、室温にて18時間撹拌した。反応液を減圧乾固した後、トルエンを加えろ過した。ろ液を濃縮してペンタンを加えて黄色固体を2.0g得た(収率71%)。元素分析結果(重量%)を以下に示す。

C: 61.5, H: 6.6, N: 4.7, Zr: 15.2

【0071】(実施例9)

(シクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-1,1,2,2-テトラメチルエタノール)クロロハフニウム{CpHf(O-CMe<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl} (触媒9)の合成

十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド2.0gのアセトニトリル溶液50mlに2-ジメチルアミノ-1,1,2,2-テトラメチルエタノール1.4g、トリエチルアミン1.1gを添加し、室温にて18時間撹拌した。反応液を減圧乾固した後、トルエンを加えろ過した。ろ液を濃縮してペンタンを加えて白色固体を1.6g得た(収率57%)。元素分析結果(重量%)を以下に示す。

26

C: 42.4, H: 7.7, N: 5.5, Hf: 31.8

【0072】(実施例10)

[(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシリレン(2-iso-プロピルアミノフェノレート)]ジクロライドジルコニウム{[Cp\*SiMe<sub>2</sub>NiPr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O]ZrCl<sub>2</sub>} (触媒10)の合成  
十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、2-iso-プロピルアミノフェノール3.0gのテトラヒドロフラン溶液30mlにトリメチルシリルクロリド2.2gとトリエチルアミン2.0gを添加し、室温で3時間撹拌した。溶媒を留去して油状物を4.1g得た。次に(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシリルクロライド3.9gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、上の反応で得た油状物とトリエチルアミン1.8gを添加し、室温にて6時間撹拌した。この反応液から溶媒を留去して油状物を4.8g得た。この油状物にテトラヒドロフラン50ml、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1mol/l)29.5mlを添加し、室温にて6時間撹拌した。その後、この反応液に四塩化ジルコニウム3.4gを添加し、室温にて12時間撹拌した。得られた反応液をろ過した後、ろ液を留去した。さらにトルエン30mlを添加してろ過し、ろ液を留去して固体を得た。塩化メチレンで再結晶した後、減圧乾燥して黄色固体を2.6g得た(収率27%)。元素分析の結果(重量%)を以下に示す。

C: 49.3, H: 6.1, N: 3.3, Zr: 19.0

【0073】(実施例11)

[(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)iso-プロピレン(2-フェニルアミノエタノレート)]ジクロライドジルコニウム{[(1,3-Me<sub>2</sub>Cp)CMe<sub>2</sub>NPhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O]ZrCl<sub>2</sub>} (触媒11)の合成  
十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、2-フェニルアミノエタノール2.7gをテトラヒドロフラン溶液30mlに溶解し、トリメチルシリルクロリド2.2gとトリエチルアミン2.0gを添加して室温で3時間撹拌した。溶媒を留去して油状物を18.4g得た。この油状物にテトラヒドロフラン30ml、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1mol/l)18.5mlを添加し、室温にて1時間撹拌した。その後、1,1,3,4-テトラメチルフルベン2.5gを添加し、室温にて12時間撹拌した。得られた反応液に水40mlを加え、エーテルで抽出し溶媒を留去して油状物を2.7g得た。この油状物にテトラヒドロフラン30ml、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1mol/l)17.7mlを添加し、室温にて6時間撹拌後、さらに四塩化ジルコニウム2.0gを添加し、室温にて24時間撹拌した。得られた反応液をろ過後、ろ液

27

を留去した。さらにトルエンを添加してろ過し、ろ液を留去して固体を得た。塩化メチレンで再結晶した後、減圧乾燥して黄色固体を1.7g得た(収率19%)。元素分析結果(重量%)を以下に示す。

C: 47.8, H: 5.1, N: 3.2, Zr: 19.2

#### 【0074】(実施例12)

(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ビス(2-ジメチルアミノ-4-アリルフェノレート)メトキシジルコニウム{(1, 3-Me<sub>2</sub>Cp)Zr(O-4-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OMe)}(触媒12)の合成

十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、ビス(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド2.0gのアセトニトリル溶液50mlに2-ジメチルアミノ-4-アリルフェノール1.9g、トリエチルアミン1.2gを添加し、室温にて18時間攪拌した。反応液を減圧乾固した後、トルエンを加えろ過した。ろ液を留去して得られた固体をテトラヒドロフラン30mlに溶解し、メトキシリチウムのテトラヒドロフラン溶液(1mol/l)5.2mlを添加し、室温で3時間反応した。反応液を減圧乾固した後、トルエンを加えろ過した。ろ液を濃縮してベンタンを加えて黄色の固体を1.5g得た(収率49%)。元素分析結果(重量%)を以下に示す。

C: 63.1, H: 6.2, N: 5.2, Zr: 16.7

#### 【0075】重合反応

(実施例13) 内部を真空脱気し窒素置換した1.6lのオートクレーブに、触媒1を0.5μmol含む5mlトルエン溶液と、東ソーアクゾ社製のメチルアルミノキサン:MMAO(タイプ4)のトルエン溶液(アルミニウム換算で0.1mol/l)5ml(アルミニウム量が0.5mmol)を、脱水脱酸素したトルエン0.6lとともに入れた。オートクレーブの内温を80℃に保ち、エチレングスを10kg/cm<sup>2</sup>G加えた。エチレンを補給し全圧を保ちつつ1時間重合した。26.2gのポリマーが得られた。分子量Mwは929000、分子量分布Mw/Mnは2.52であった。

【0076】(実施例14) 触媒2を用いて、実施例13と同様に重合を行ったところ、23.1gのポリマーが得られた。分子量Mwは834000、分子量分布Mw/Mnは2.16であった。

【0077】(実施例15) 十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、触媒3を1μmol含む10mlトルエン溶液と、東ソーアクゾ社製のメチルアルミノキサンMMAOのトルエン溶液(アルミニウム換算0.1mol/l)10ml(アルミニウム量1mmol)と、オクテン1mlとを混合し、その後100℃にて30分間加熱攪拌してトルエン調製液を得た。

28

内部を真空脱気し窒素置換した1.6lのオートクレーブに、トルエン調製液10.5mlを脱水脱酸素したトルエン0.6lとともに入れた。オートクレーブの内温を80℃に保ち、エチレングスを10kg/cm<sup>2</sup>G加えた。エチレンを補給し全圧を保ちつつ1時間重合した。24.9gのポリマーが得られた。分子量Mwは940000、分子量分布Mw/Mnは2.65であった。

【0078】(実施例16) 触媒4を用いて、実施例15と同様に重合を行ったところ、22.0gのポリマーが得られた。分子量Mwは767000、分子量分布Mw/Mnは2.98であった。

【0079】(実施例17) 触媒5を用いて、実施例15と同様に重合を行ったところ、31.6gのポリマーが得られた。分子量Mwは691000、分子量分布Mw/Mnは3.07であった。

【0080】(実施例18) 十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、触媒6を1μmol含む10mlトルエン溶液と、トリイソブチルアルミニウム1mmolを含むトルエン溶液10mlと、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート2μmol含む10mlトルエン溶液とを混合し、その後30℃にて10分間加熱攪拌してトルエン調製液を得た。内部を真空脱気し窒素置換した1.6lのオートクレーブに、トルエン調製液15mlを、脱水脱酸素したトルエン0.6lとともに入れた。オートクレーブの内温を80℃に保ち、エチレングスを10kg/cm<sup>2</sup>G加え、エチレンを補給し全圧を保ちつつ1時間重合した。25.2gのポリマーが得られた。分子量Mwは827000、分子量分布Mw/Mnは2.30であった。

【0081】(実施例19) 内部を真空脱気し窒素置換した1.6lのオートクレーブに、触媒7を0.5μmol含む5mlトルエン溶液と、東ソーアクゾ社製のメチルアルミノキサンMMAOのトルエン溶液(アルミニウム換算0.1mol/l)5ml(アルミニウム量0.5mmol)を、脱水脱酸素したトルエン0.5lとともに入れた。さらに1-ヘキセン100mlを加え、オートクレーブの内温を120℃に保ち、エチレングスを20kg/cm<sup>2</sup>G加えた。エチレンを補給し全圧を保ちつつ1時間重合した。32.1gのポリマーが得られた。分子量Mwは726000、分子量分布Mw/Mnは2.35であった。また密度は0.918g/cm<sup>3</sup>で、GPC-FTIR測定により1-ヘキセンは低分子量領域から高分子量領域までほぼ均一に分布していることが確認できた。

【0082】(実施例20) 触媒8を用いて、実施例19と同様に重合を行ったところ、30.5gのポリマーが得られた。分子量Mwは665000、分子量分布Mw/Mnは2.95、密度は0.911g/cm<sup>3</sup>であった。

【0083】(実施例21)触媒9を用いて、実施例19と同様に重合を行ったところ、29.6gのポリマーが得られた。分子量Mwは683000、分子量分布Mw/Mnは3.62、密度は0.920g/cm<sup>3</sup>であった。

【0084】(実施例22)触媒10を用いて、実施例19と同様に重合を行ったところ、40.6gのポリマーが得られた。分子量Mwは465000、分子量分布Mw/Mnは3.45、密度は0.909g/cm<sup>3</sup>であった。

【0085】(実施例23)触媒11を用いて、実施例19と同様に重合を行ったところ、39.5gのポリマーが得られた。分子量Mwは354000、分子量分布Mw/Mnは3.60、密度は0.907g/cm<sup>3</sup>であった。

【0086】(実施例24)十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製反応器中で、触媒12を1μmol含む10mlトルエン溶液と、トリイソブチルアルミニウム1mmolを含むトルエン溶液10mlと、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート2μmolを含む10mlトルエン溶液とを混合し、その後30℃にて10分間加熱攪拌してトルエン調製液を得た。内部を真空脱気し窒素置換した1.6lのオートクレーブに、トルエン調製液15mlを、脱水脱酸素したトルエン0.5lとともに入れた。さらに1-ヘキセン100mlを加え、オートクレーブの内温を80℃に保ち、エチレンガスを10kg/cm<sup>2</sup>G加え、エチレンを補給し全圧を保ちつつ1時間重合した。31.2gのポリマーが得られた。分子量Mwは647000、分子量分布Mw/Mnは2.54、密度は0.915g/cm<sup>3</sup>であった。

【0087】(比較例1)特開平5-170820号公

報に従って合成したCpZr(CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl)を用いて、実施例16と同様に重合反応を実施した。得られたポリマー量は5.5gであり、分子量Mwは344000、分子量分布Mw/Mnは2.35、密度は0.925g/cm<sup>3</sup>であった。

【0088】(比較例2)文献ジャーナルオブケミカルソサエティ、ケミカルコミュニケーションズ(J.Chem.Soc.,Chem. Commun., 18, 1415-1417 (1993))に従って合成したCp\*Zr((NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CPh)(C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>を用いて、実施例16と同様に重合反応を実施した。得られたポリマー量は3.4gであり、分子量Mwは67000、分子量分布Mw/Mnは4.35、密度は0.931g/cm<sup>3</sup>であった。実施例と比較例1、2の比較より、本発明のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合すると、オレフィンの重合体が効率よく得られることがわかる。

【0089】

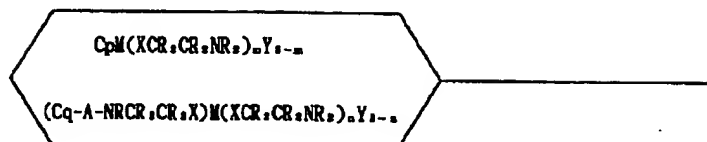
【発明の効果】本発明の新規な遷移金属化合物よりなるオレフィン重合用触媒は、従来のキレート配位子を持つ遷移金属化合物よりなるオレフィン重合用触媒に比べて、優れた触媒活性を示す。本発明のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合すると、分子量分布が狭い単独重合体や、分子量分布が狭く組成分布が均一な共重合体を製造することができる。これらの触媒性能に由来して、得られる重合体は衝撃強度、耐ストレスラッキング性、透明性、低温ヒートシール性、耐ブロッキング性、低べたつき、低抽出物等の面で優れた物性を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における触媒のオレフィン重合での調製工程を示すフローチャート図である。

【図1】

## (A) 遷移金属化合物成分



- M : Ti、ZrまたはHf  
 Cp : シクロペンタジエニル骨格を有する基  
 Cq : Aと共有結合を形成するシクロペンタジエニル骨格を有する基  
 X : O、S、SeまたはTe  
 C : 炭素原子  
 N : 窒素原子  
 R : 水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基  
       またはシリル基  
 A : 架橋基  
 Y : H原子、炭化水素基、アミノ基、シアノ基、  
       アリール基、アリールオキシ基、アリール基またはアリール基  
 m : 1または2  
 n : 0、1または2

オレフィン

## (B) 助触媒成分

アルミニウムオキシ化合物  
及び/または カチオン発生剤

アルキルアルミニウム